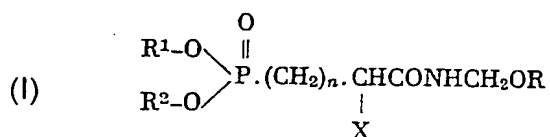


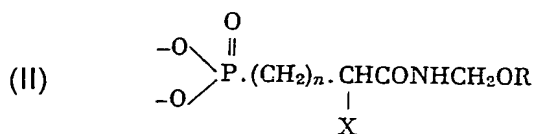
The invention relates to:

I To be claimed as new industrial products:

1⁰ A composition having the formula:

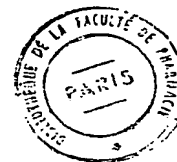


wherein R is hydrogen, an allyl group or an alkyl group having up to 6 carbon atoms, n is one, if x is hydrogen, a methyl group or a group -CH₂CONHCH₂OR, and is Zero, if X is -CH₂CONCH₂OR, and R¹ and R² are identical or different and represent an alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkoxyalkyl, alkoxyalkenyl, aryl, alkoxyaryl or alkylene group, which residues may be substituted with one or more atoms of Cl and/or Br, wherein the terminal valences of the said alkylene residues are bound to a group having formula



the free valence thereof, if only one of the symbols R¹ and R² represent an alkylene, being bound to another monovalent residue R¹ or R², or if R¹ and R² together represent a polymethylene chain comprising 2 to 6 carbon atoms, which may be bound to a second polymethylene chain comprising 2 to 6 carbon atoms via a spiro carbon, said polymethylene chains possibly being substituted with one or more atoms of Cl and/or Br and/or methyl groups, wherein the terminal valences of the second polymethylene chain, if present, is bound to a group corresponding to formula (II).

* * * * *



Nouveaux composés renfermant du phosphore.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

Demandé le 28 avril 1964, à 10^h 33^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 1^{er} mars 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 15 de 1965.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 3 mai 1963, sous le n° 17.563/1963, au nom de Société dite : CIBA (A.R.L.) LIMITED.)

La présente invention est relative à des phospho-namides substitués, à des procédés pour leur production, aux compositions renfermant de tels composés et à l'utilisation de ces compositions pour communiquer une résistance à la flamme à la cellulose et à des matériaux renfermant de la cellulose.

On a déjà proposé de nombreux procédés pour traiter des matériaux cellulosiques en vue de leur communiquer une résistance à la flamme. C'est ainsi, par exemple, qu'on a utilisé, pour traiter des textiles, des mélanges d'acide borique ou de dihydrogène-orthophosphate d'ammonium avec du borax, mais le traitement devait être répété après chaque lavage. Des procédés pour préparer des apprêts résistants au lavage comportent une précipitation d'oxydes de métal dans ou sur la fibre, par exemple une précipitation successive d'oxyde ferrique et d'un mélange d'acide tungstique et d'oxyde stannique, ou une précipitation successive de trioxyde d'antimoine et de dioxyde de titane. Ces procédés sont des procédés à bains multiples nécessitant l'emploi de solutions acides fortes et sont par conséquent incommodes. De plus, étant donné qu'il y a formation sur la surface du textile d'un dépôt d'oxyde de métal blanc, des difficultés sont rencontrées lors de la mise en œuvre de procédés de teinture ultérieurs.

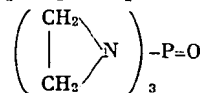
Un procédé connu à un seul bain mettant en jeu un oxyde de métal nécessite l'application sur le tissu d'une dispersion d'un hydrocarbure chloré et d'oxyde d'antimoine finement divisé et un chauffage pour rendre l'apprêt résistants au lavage. Dans ce cas, l'agent actif est l'oxychlorure d'antimoine qui est formé par l'action mutuelle de l'oxyde avec l'acide chlorhydrique libéré de l'hydrocarbure chloré, lorsque les températures de la flamme sont approchées. Le toucher du tissu apprêté est affecté d'une manière nuisible et ceci est spécialement le cas pour les tissus fins à texture serrée.

L'estérification de matériaux cellulosiques avec, par exemple, de l'hydrogène-orthophosphate de diammonium a été également utilisée pour communiquer une résistance à la flamme. Elle a pour inconvénient que le matériau traité est susceptible d'un échange d'ions dans l'eau dure ou les solutions de savon, le sel de calcium ou de sodium inactif étant formé. La résistance à la flamme doit être ensuite « régénérée » par trempage du matériau dans une solution de chlorure d'ammonium.

Deux apprêts plus récents solides au lavage et résistants à la flamme comprennent :

1° Le traitement du matériau cellulosique avec du chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium en combinaison avec un aminoplaste. Si tous les composants sont utilisés dans le même bain, la quantité de sel de phosphonium et d'aminoplaste qui doit être absorbée, afin de conférer une résistance adéquate à la flamme, est indésirablement élevée, ce qui provoque un accroissement en poids du tissu traité de l'ordre de 20 à 25 %. Cette addition massive peut modifier le toucher du tissu et, de plus, de nombreux tissus nécessitent d'être spécialement traités au préalable pour les rendre suffisamment absorbants pour qu'ils prennent une aussi grande quantité d'agent de protection. Un moyen pour tourner cette difficulté est décrit dans le brevet anglais n° 884.785 déposé le 4 mai 1956, et nécessite l'emploi d'un procédé en deux stades selon lequel le tissu est d'abord traité avec l'aminoplaste et ensuite avec le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium.

2° Le traitement avec un mélange de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium et d'oxyde tris(aziridin-1-yl)phosphonique

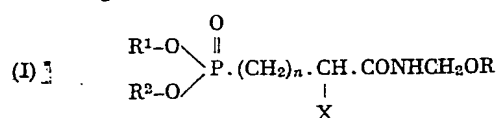


Le bain de traitement est préparé immédiate-

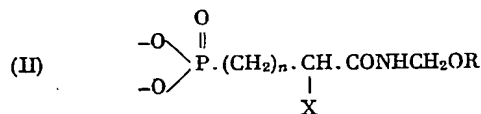
ment avant son emploi par mélange de solutions aqueuses des deux matières. Ce bain est instable et doit être maintenu froid. Ce procédé est aussi un procédé en deux stades, car le tissu doit être assoupli à l'occasion d'un post-traitement. De plus, l'oxyde tris(aziridin-1-yl)phosphonique est très toxique et tout excès doit être soigneusement éliminé par lavage de la fibre après la fin du procédé. De plus, les personnes mettant en œuvre le procédé doivent être protégées.

La présente invention propose une nouvelle classe de phosphonamides substitués qui peuvent être utilisés en combinaison avec des aminoplastes pour conférer une résistance à la flamme aux matériaux cellulodiques, par un procédé qui élimine en partie ou complètement les inconvénients des procédés connus.

Les nouveaux phosphonamides substitués sont ceux répondant à la formule générale (I)



dans laquelle R représente de l'hydrogène, un allyle ou un alcoyle renfermant jusqu'à 6 atomes de carbone, n est soit égal à un, lorsque X représente de l'hydrogène, un méthyle ou un groupe $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OR}$, soit égal à zéro, lorsque X représente un groupe $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OR}$, et R^1 et R^2 représentent chacun un reste, identique ou différent, alcoyle, alcényle, cyclo-alcoyle, cyclo-alcényle, alcoxyalcoyle, alcoxy-alcényle, aryle, alcoxy-aryle ou alcoylène, ces restes pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes de chlore et/ou de brome, la valence terminale de l'un quelconque de ces restes alcoyléniques étant liée à un groupe répondant à la formule (II) :

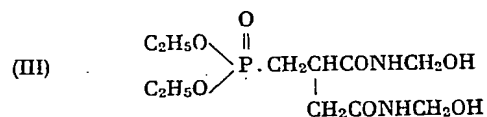


dont la valence libre, si seulement l'un des symboles R^1 et R^2 représente un alcoylène, est liée à un autre reste R^1 et R^2 monovalent, ou si R^1 et R^2 considérés ensemble représentent une chaîne polyméthylène renfermant de 2 à 6 atomes de carbone, qui peut être liée à une seconde chaîne polyméthylène renfer-

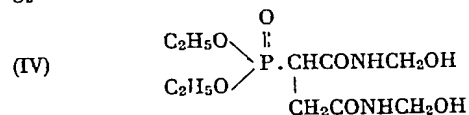
mant 2 à 6 atomes de carbone, via un carbone spiro, lesdites chaînes polyméthylène pouvant être substituées par un ou plusieurs atomes de chlore et/ou de brome et/ou de groupes méthyle, les valences terminales de la seconde chaîne polyméthylène, si elle est présente, étant liées à un groupe répondant à la formule (II).

Des composés préférés répondant à la formule (I) sont ceux dans lesquels R^1 et R^2 représentent, soit des groupes alcoyles identiques, en particulier ceux renfermant jusqu'à 4 atomes de carbone, soit des groupes alcényles ou alcoylènes identiques, en particulier ceux renfermant de 2 à 4 atomes de carbone, ou dans lesquels R^1 et R^2 représentent un groupe polyméthylène renfermant de 2 à 6 atomes de carbone. Également préférés sont les composés dans lesquels R^1 et R^2 représentent ensemble une chaîne polyméthylène renfermant de 2 à 3 atomes de carbone, liée à une seconde chaîne polyméthylène analogue, via un carbone spiro. D'autres composés préférés sont ceux répondant à la formule (I) et dans lesquels chacun des produits représentés par les symboles R^1 et R^2 renferme jusqu'à 4 atomes de chlore et/ou de brome.

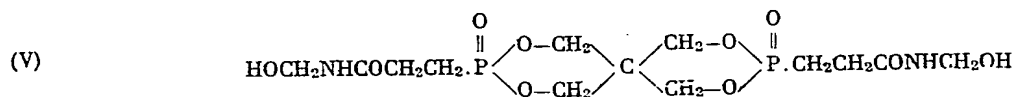
Des exemples spécifiques de composés préférés sont le N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)propionamide, le N-hydroxyméthyl-3-(diallylphosphono)propionamide, le N-méthoxyméthyl-3-[bis(2,3-dichloropropyl)phosphono]-propionamide, le N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-2-méthylpropionamide, le N-hydroxyméthyl-3-(2,2-diméthyltriméthylène-phosphono)propionamide, le N-hydroxyméthyl-3-(1-méthyltriméthylène-phosphono)propionamide, le N-hydroxyméthyl-3-[bis(bromotrichloropropyl)phosphono]-propionamide, le N-allyloxy-méthyl-3-(diéthylphosphono)propionamide, et ceux répondant aux formules :



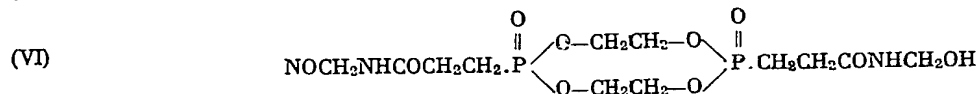
et



et ceux répondant aux formules :

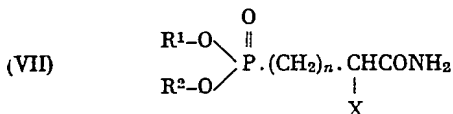


et

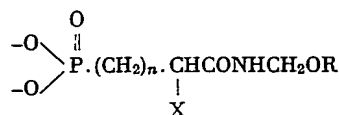


(dérivant du diphosphite de penta-érythrite et du diphosphite d'éthylène-glycol, respectivement).

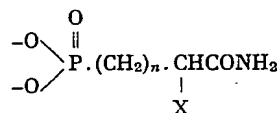
Selon une caractéristique de l'invention, les composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle $R = H$, sont produits par réaction, en solution neutre ou alcaline, de composés répondant à la formule générale :



dans laquelle R^1 , R^2 , n et X ont la signification indiquée ci-dessus, à l'exception que les références au groupe :



doivent être comprises comme étant des références au groupe :



sur du formaldéhyde ou sur une substance libérant du formaldéhyde dans les conditions de la réaction.

Il est préférable d'ajouter le composé répondant à la formule (VII) à une solution aqueuse de formaldéhyde, le pH du mélange réactionnel étant maintenu à ou au-dessus de 7,0 par addition d'une substance réagissant dans des conditions alcalines, avantageusement d'hydroxyde de sodium, et de maintenir la température du mélange réactionnel entre 40 °C et 60 °C. Après achèvement de la réaction, la solution peut être refroidie et filtrée. Le produit peut être incorporé dans les compositions résistant à la flamme décrites ci-après, sous la forme de la solution aqueuse ainsi obtenue.

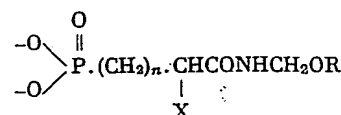
Un autre procédé préféré consiste à chauffer un composé répondant à la formule (VII) avec du paraformaldéhyde en présence d'une substance réagissant dans des conditions alcalines, avantageusement du carbonate de potassium ou du carbonate de sodium. On peut mettre en jeu des températures comprises entre environ 75 °C et environ 50 °C; si on ajoute un solvant tel que du méthanol, la réaction peut être effectuée à des températures plus basses, par exemple à environ 50 °C.

Des composés répondant à la formule générale (VII) ont été décrits par « A.N. Pudovick and D. Kh Yarmukhametova » (Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci., 1952, 657-660) et dans les brevets américains n° 2.754.319 déposé le 1^{er} juillet 1948 et n° 2.754.320 déposé le 24 juin 1948. On peut les

obtenir en faisant réagir un ester mono- ou diphosphitique répondant à la formule (VIII) :



dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification indiquée ci-dessus, à l'exception que les références au groupe :



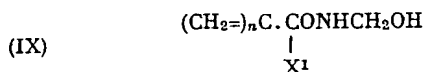
doivent être comprises comme étant des références

au groupe $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -O-P-H \\ \parallel \\ -O-P \end{array}$ sur un acrylamide, méthacryl-

amide, itaconamide, fumaramide ou maléamide.

Il est usuel de conduire la réaction en la présence d'un catalyseur de condensation non-acide, de préférence un catalyseur alcalin. Ce dernier peut être un métal alcalin, un amide de métal alcalin, un hydruide de métal alcalin, un amine secondaire ou tertiaire, un sel de métal alcalin des diesters phosphitiques, un hydroxyde d'ammonium quaternaire ou une résine basique échangeuse d'ions et, en particulier, une solution ou une bouillie d'un alcoolate de métal alcalin dans l'alcool correspondant. La réaction, après une période d'induction, devient vigoureusement exothermique et le mélange peut être refroidi si nécessaire. Un solvant inerte volatil, en particulier un liquide à point d'ébullition élevé, peut être ajouté pour modérer la réaction. L'addition d'un solvant est désirable, mais non essentielle, lorsque l'amide non-saturé est un solide dans les conditions de la réaction.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, un procédé pour la préparation de composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle $R = H$, consiste à faire réagir une à 2 moles d'un N-hydroxy-méthylamide non-saturé en α , β répondant à la formule générale (IX) :



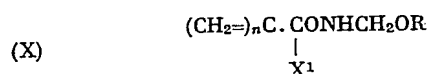
dans laquelle n est soit égal à 1, lorsque X^1 représente de l'hydrogène ou un groupe éthyle, ou un groupe $-CH_2CONH_2OH$, soit égal à zéro, lorsque X^1 représente un groupe $-CHCONH_2OH$, sur une mole d'un phosphite ou d'un diphosphite répondant à la formule (VIII).

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, des composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle R représente un groupe

alcoyle renfermant de un à 6 atomes de carbone, sont obtenus en faisant réagir en présence d'un acide un composé répondant à la formule (I), dans laquelle R est de l'hydrogène, sur un alcool monovalent aliphatique renfermant de un à 6 atomes de carbone.

Conformément à une caractéristique de l'invention, on produit des composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle R désigne un groupe allyle, en faisant réagir en présence d'un acide un composé répondant à la formule (I), dans laquelle R représente de l'hydrogène, sur de l'alcool allylique.

Suivant encore d'autres caractéristiques de l'invention, on prépare des composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle R représente un groupe alcoyle renfermant de un à 6 atomes de carbone ou un groupe allyle, en faisant réagir un composé répondant à la formule (VIII) sur une ou deux moles d'un N-alcoxyméthyl- ou d'un N-allyloxyméthyl-amide, non-saturé en α , β répondant à la formule (X) :



dans laquelle n , X^1 et R ont la signification indiquée ci-dessus.

Des composés répondant à la formule générale (IX) ont été décrits dans le brevet anglais n° 482.897 déposé le 8 octobre 1936 et par Kamogawa, Murase et Sekiya (Textile Res. J., 1960, 30, 774-81). Des composés répondant à la formule générale (X) ont été décrits par Muller, Dinges et Graulich (Makromol. Chem. 1962, 57, 27).

L'invention englobe dans son domaine les compositions d'un caractère utile pour communiquer une résistance à la flamme aux matériaux cellulosiques, compositions qui contiennent au moins un composé répondant à la formule générale (I) ayant un groupe $-CONHCH_2OR$ et un aminoplaste, ou au moins un composé répondant à la formule générale (I) ayant deux groupes $-CONHCH_2OR$ et éventuellement un aminoplaste. De préférence, de telles compositions renferment également un catalyseur acide latent pour accélérer le durcissement de l'aminoplaste et la réticulation du composé répondant à la formule générale (I) ayant deux groupes $-CONHCH_2OR$. Les catalyseurs acides latents qui peuvent être utilisés sont bien connus dans le procédé de durcissement d'aminoplastes sur des matériaux cellulosiques et englobent, par exemple, le chlorure d'ammonium, le dihydrogène-orthophosphate d'ammonium, le chlorure de magnésium, le nitrate de zinc, etc. L'aminoplaste utilisé peut être un produit de condensation de formaldéhyde avec de l'urée ou un dérivé de celle-ci, tel que l'éthylène-urée ou, de préférence, avec de la mélamine

ou un dérivé tel qu'un éther, dudit produit de condensation mélamine-formaldéhyde. Un procédé pour rendre des matériaux renfermant de la cellulose résistants à la flamme par traitement avec une telle composition suivi par un chauffage du matériau traité, pour durcir, ledit aminoplaste et/ou pour effectuer une réticulation du composé répondant à la formule générale (I) et renfermant deux groupes $-CONHCH_2OR$, fait également partie du domaine de l'invention.

Des composés répondant à la formule générale (I) et renfermant des atomes de chlore et/ou de brome peuvent être préparés en utilisant dans les procédés précités des matières de départ renfermant un halogène, ou par halogénéation des produits intermédiaires ou finals. Des composés renfermant un halogène qui sont particulièrement préférés sont ceux obtenus par réaction de 3-(diallylphosphono) propionamide sur du méthane polyhalogéné, en particulier sur du bromotrichlorométhane en présence d'un catalyseur à radical libre, tel que du per-oxyde de benzoyle, suivie par une hydroxyméthylation.

Des composés répondant à la formule générale (I), dans laquelle un ou plusieurs des symboles R, R^1 et R^2 sont des groupes allyles, peuvent être polymérisés en la présence d'un catalyseur à radical libre pour fournir des polymères qui peuvent être utilisés pour produire des matériaux cellulosiques résistants à la flamme, de la même manière que les composés répondant à la formule générale (I) eux-mêmes. De tels produits ainsi que les compositions renfermant ces produits avec des aminoplastes et l'emploi de ces produits et compositions en tant qu'agents de protection contre les flammes constituent d'autres caractéristiques de l'invention.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples non-limitatifs qui suivent, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

A une solution de 568 g (8 moles) d'acrylamide dans 2 208 g (16 moles) de phosphite de diéthyle fraîchement distillé, on ajoute lentement 70 cm³ d'une solution éthanolique 2,90-molaire d'éthylate de sodium fraîchement préparée. Après que la moitié environ de la solution d'éthylate de sodium a été ajoutée, il se produit une vigoureuse réaction exothermique; on maintient la température du mélange réactionnel à 80-90° par une autre addition, effectuée avec précaution, du catalyseur, jusqu'à ce que la réaction exothermique se calme. On isole le produit par ensemencement de la solution refroidie et élimination par filtration des cristaux précipités. On lave ceux-ci avec du benzène et les sèche. Le rendement en 3-(diéthylphosphono)-propionamide est de 1277 g et on isole 400 g supplémentaires par

évaporation sous vide filtrat jusqu'à siccité. Le produit présente un point de fusion de 73,5-74,5°. Une analyse élémentaire fournit les résultats suivants : P = 15,3 %; N = 6,7 %; pour $C_7H_{16}NO_4P$ P = 14,85 %; N = 6,7 %.

A 50°, on ajoute ensuite graduellement 1 440 g du propionamide à 564 g de formaline à 36,5 % et maintient le pH du mélange à 7,5 - 8,0 par addition de 5 cm³ environ d'une solution à 40 % de soude caustique. Après avoir agité le mélange pendant 2 heures, on le laisse refroidir à la température ambiante et le filtre. On obtient environ 2 000 g d'une solution à 82,0 % de N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

On évapore sous vide à siccité un échantillon de la solution. Une analyse élémentaire du résidu donne les résultats suivants :

P = 12,3 %; N = 5,0 %.
pour $C_8H_{18}NO_5P$:
P = 12,95 %; N = 5,9 %.

Le spectre infra-rouge du produit indique qu'il s'agit du composé N-hydroxyméthyle désiré par la présence à 1550 cm⁻¹ de la bande caractéristique amide-II et, à environ 3 350 cm⁻¹, d'une large bande due au groupe hydroxyle et au groupe NH de l'amidé secondaire.

Exemple 2. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(diméthylphosphono)-propionamide.

A 284 g (4 moles) d'acrylamide dans 440 g (4 moles) de phosphite de diméthyle et 400 cm³ de dioxanne, on ajoute 115 cm³ d'une solution méthanolique 3,04-molaire de méthylate de sodium. Lorsqu'on a ajouté environ 90 cm³ de la solution de méthylate de sodium, il se développe une vigoureuse réaction exothermique et on maintient la température du mélange réactionnel à 80-90° par addition d'autres quantités de catalyseur. On refroidit le mélange à la température ambiante et on distille sous vide le dioxanne, pour obtenir le 3-(diméthylphosphono)propionamide sous la forme d'un solide blanc; le rendement est de 600 g.

On ajoute par portions, à 55-60°, 271,5 g (1,5-mole) de ce produit à 123 g (1,5 mole) d'une solution à 36,5 % de formaline. On maintient le pH du mélange à 8,0 par addition d'une solution à 40 % de soude caustique, un centimètre cube environ de cette solution étant nécessaire. On agite le mélange réactionnel pendant une heure à 60°, le refroidit et le filtre pour obtenir une solution du produit désiré.

Exemple 3. — Préparation de N-(hydroxyméthyl)-3-diallylphosphono)-propionamide.

En procédant comme dans l'exemple 1, on ajoute à 72 g (une mole) d'acrylamide dans 162 g (une mole) de phosphite de diallyle et 250 cm³ de dioxanne 35 cm³ d'une solution méthanolique 4,35 molaire de méthylate de sodium, une vigou-

reuse réaction exothermique prenant naissance après addition de 32 cm³ de la solution de méthylate de sodium. Le rendement en produit intermédiaire est de 213,2 g.

A 55-60°, on hydroxyméthyle de façon similaire 119 g de ce composé avec 41 g d'une solution à 36,5 % de formaline et l'on obtient, comme décrit l'exemple 1, une solution du produit désiré.

Exemple 4. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(di-isopropylphosphono)-propionamide.

A 142 g d'acrylamide dissous dans 332 g (2 moles) de phosphite de di-isopropyle et 300 cm³ de dioxanne, on ajoute lentement une bouillie d'isopropoxyde de sodium dans de l'isopropanol (équivalent à 4 % P/P de sodium). Après addition de 140 g environ de catalyseur, il se développe une réaction exothermique et avant que ne cesse la réaction exothermique la quantité totale du catalyseur ajouté est de 160 g. On amorce la cristallisation du produit intermédiaire (avec un rendement de 456 g) en ajoutant à la solution refroidie un petit morceau de dioxyde de carbone solide.

On traite 237 g de ce produit intermédiaire à 55-60°, avec 82 g d'une solution à 36,5 % de formaline et on ajoute environ 0,2 cm³ d'une solution à 40 % de soude caustique. On agite le mélange réactionnel pendant 2 heures à 60°, le refroidit et le filtre, pour obtenir une solution du produit désiré.

Exemple 5. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-[-bis-(2,3-dichloropropylphosphono)]-propionamide.

A 7,1 g d'acrylamide dans 30,4 g de bis-(2,3-dichloropropyl)-phosphite et 30 cm³ de dioxanne, on ajoute lentement 8 cm³ d'une solution méthanolique 3,6 molaire de méthylate de sodium. Après évaporation du solvant sous vide, on ajoute le résidu à 8,2 cm³ d'une solution à 36,5 % de formaline; on maintient le mélange réactionnel à un pH de 8 et à 50°. Pour faciliter l'agitation, on dilue le mélange dans de l'eau pendant la réaction. On obtient une solution du produit désiré.

Exemple 6. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(1-méthyltriméthylène-phosphono)-propionamide.

Comme décrit dans l'exemple 1, on traite avec 20 cm³ d'une solution méthanolique 5,6-molaire de méthylate de sodium un mélange de 59,3 g d'acrylamide et de 112 g d'ester phosphitique cyclique du butane-diol-(1,3) (préparé par transestérification du diol avec du phosphite de diéthyle). Il s'ensuit une vigoureuse réaction exothermique. après addition de 14 cm³ environ du catalyseur.

On ajoute graduellement le résidu obtenu par évaporation sous vide du solvant à 67,5 g de formaline à 35,5 %. On maintient le mélange à 60° et à un pH de 8 pendant l'addition, agite ensuite pendant 2 heures à 50°, refroidit et filtre. On obtient une solution du produit désiré.

Exemple 7. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(dicyclohexylphosphono)-propionamide.

Tout en agitant vigoureusement, on ajoute, lentement, à 60 g (0,5 mole) de cyclohexanol, 27,5 g (0,2-mole) de trichlorure de phosphore dans 40 cm³ de dioxanne, l'acide chlorhydrique qui se forme étant éliminé dans un courant d'azote. On chauffe le mélange au reflux pendant une heure et demie, puis le chauffe à 100° sous le vide d'une trompe à eau et finalement sous une pression de 0,5 mm. Le résidu pèse 41,5 g (rendement : 84,5 %).

On traite jusqu'à ce qu'il devienne alcalin, avec une solution saturée de cyclohexylate de sodium dans le cyclohexanol, un mélange du phosphite de dicyclohexyle ainsi obtenu (64,5 g; 0,26 mole). On ajoute ensuite une très petite quantité d'éthylate de sodium éthanolique, d'autres additions étant faites lorsque la réaction exothermique s'est calmée. On neutralise la solution avec de l'acide acétique glacial, les matières volatiles étant éliminées par distillation, par chauffage du mélange à 100° sous une pression de 12 mm environ.

Avec 7,86 g (0,26 mole) de paraformaldéhyde et 0,2 g de carbonate anhydre de potassium, on agite à 120°, pendant 2 heures et demie, le résidu dont le spectre infra-rouge indique qu'il est le 3-(dicyclohexylphosphono)-propionamide désiré.

Exemple 8. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(2,2-diméthyltriméthylèneposphono)-propionamide.

On chauffe ensemble pendant 6 heures, l'éthanol qui se dégage étant séparé, 312 g (3 moles) de néopentylglycol, 414 g (3 moles) de phosphite de diméthyle et 6 cm³ d'une solution méthanolique 5,5-normale de méthylate de sodium. Par distillation fractionnée du résidu, on obtient 355 g du phosphite cyclique de néopentyl-glycol présentant un point d'ébullition de 132° sous une pression de 2 mm et un point de fusion d'environ 53°.

A 15 g (0,1 mole) du phosphite cyclique et 7,1 (0,1 mole) d'acrylamide dans 10 cm³ de diméthylformamide, on ajoute goutte-à-goutte une solution méthanolique 5,5-normale de méthylate de sodium. Après que la réaction exothermique s'est calmée, on refroidit le mélange et le laisse reposer pendant une nuit. Le produit intermédiaire désiré se sépare, sous la forme d'une fine poudre blanche d'un point de fusion de 190-195°.

On chauffe à 50° pendant une heure 11,05 g (0,05 mole) du produit intermédiaire, 1,5 g (0,05 mole) de paraformaldéhyde et 25 cm³ de méthanol et maintient le mélange à un pH de 8,0 par addition de quelques gouttes d'une solution méthanolique concentrée de méthylate de sodium. Par évaporation du solvant, il reste le dérivé hydroxyméthyle sous la forme d'un liquide résineux clair.

Exemple 9. — Préparation du bis (N-hydroxymé-

thyl-propionamide) du diphosphite de penta-érythrite.

A. On ajoute lentement, à 136 g (1 mole) de penta-érythrite, 530 g (4 moles) de trichlorure de phosphore et chauffe lentement le mélange à 63°. On chauffe au reflux pendant une heure et demie la solution claire ainsi obtenue et élimine par distillation le trichlorure de phosphore n'ayant pas réagi. On dissout dans 200 cm³ de chloroforme le résidu qui s'est solidifié par refroidissement et on ajoute par portions, au cours d'environ 30 minutes, un mélange de 92 g d'éthanol dans 100 cm³ de chloroforme, la vitesse de l'addition étant réglée de manière à modérer le taux du chauffage au reflux. On filtre le mélange et élimine le chloroforme par distillation. Il reste un liquide résineux, jaune pâle, clair, dont le spectre infra-rouge indique la présence de liaisons P-H.

A une solution de 172,2 g (0,75 mole) de cette matière dans 300 cm³ de diméthylformamide, on ajoute 108,7 g (0,75 mole) d'acrylamide. On ajoute ensuite goutte-à-goutte 30 cm³ d'une solution méthanolique concentrée de méthylate de sodium. Lorsque la réaction exothermique s'est calmée, on élimine par distillation les solvants. Il reste 280 g d'un solide vitreux.

On fond le solide et l'ajoute par portions à 123,5 g de formaline à 36,5 %, le mélange étant maintenu à un pH de 8,0, par addition d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de sodium, et à 50° pendant deux heures. On refroidit et filtre le mélange et obtient 437,5 g d'une résine claire.

B. Le produit désiré peut être également préparé de la manière suivante :

On transestérifie avec 276 g (2 moles) de phosphite de diéthyle, en présence de 5 cm³ d'une solution éthanolique concentrée d'éthylate de sodium, 68 g (0,5 mole) de penta-érythrite, 90 g d'éthanol étant recueilli au cours de deux heures et demie. On élimine ensuite par distillation le phosphite de diéthyle qui est resté inchangé. Par refroidissement, le résidu incolore, visqueux (105,2) se dépose sous la forme d'un solide vitreux.

On fait réagir le produit intermédiaire sur 64,5 g d'acrylamide dans 200 cm³ de diméthylformamide, comme on l'a décrit ci-dessus, et on ajoute 40 cm³ d'une solution méthanolique 4,4-molaire de méthylate de sodium. Après élimination par distillation des solvants, il reste 185 g d'une matière résineuse. On fait ensuite réagir celle-ci sur 27,2 g de formaline à 36,5 % comme on l'a décrit précédemment.

Exemple 10. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-(n-butyléthylphosphono) propionamide.

On chauffe, l'éthanol qui se dégage étant séparé, un mélange de 276 g environ (2 moles) de phosphite de diéthyle, 148 g (2 moles) de n-butanol et 5 cm³ d'une solution éthanolique concentrée d'éthy-

late de sodium. Lorsqu'il se dégage plus d'éthanol (c'est-à-dire après 3 heures), on fractionne le résidu. La fraction bouillant à 100-105° sous une pression de 17 mm ($n_D^{25} = 1,4164$) se révèle par une chromatographie liquide et gazeuse comme étant l'éthylphosphite de n-butyle.

On ajoute goutte-à-goutte à 32,5 g (0,196 mole) d'éthylphosphite de n-butyle et 13,9 g (0,196 mole) d'acrylamide 4 cm³ d'une solution concentrée d'éthylate de sodium et de n-butylate de sodium (obtenue en dissolvant du sodium dans un mélange équimolaire d'éthanol et de butanol). Après terminaison de la réaction vigoureuse, les matières volatiles sont éliminées par distillation et le résidu visqueux amené à cristalliser par refroidissement à zéro degré. Le produit intermédiaire brut fond à environ 18°. On chauffe à 120° pendant 2 heures pour obtenir le produit désiré sous la forme d'une résine visqueuse jaune, 23,9 (0,1 mole) du produit intermédiaire précité, 3,1 g de paraformaldéhyde et 0,2 g de carbonate anhydre de potassium.

Exemple 11. — Préparation du bis-N-hydroxyméthyl-propionamide du di-phosphite de l'éthylène-glycol.

On chauffe pendant 5 heures à 135-145°, sous une pression de 200 mm, 82,8 g (0,6 mole) de phosphite de diéthyle, 37,2 g (0,2 mole) d'éthylène-glycol et un petit morceau de sodium. Après distillation fractionnée du mélange, on obtient 37 g d'un produit ayant un point d'ébullition de 118° sous une pression de 0,2 mm et un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4750$. Petrov et al (« Zhur. Obschei Khim », 1963, 33, 1485) indiquent un point d'ébullition de 132-136° sous une pression de 2,5 mm et un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4753$.

On dissout 37 g (0,171 mole) de ce produit dans 50 cm³ de tétrahydrofurane et mélange avec 24,3 g (0,342 mole) d'acrylamide dissous dans 50 cm³ de tétrahydrofurane. On traite le mélange avec une solution éthanolique concentrée d'éthylate de sodium, jusqu'à ce qu'une réaction exothermique ne se déroule plus, puis on neutralise ensuite avec de l'acide acétique glacial. Après élimination des matières volatiles par chauffage du mélange à 100° sous le vide de la trompe à eau, on hydroxyméthyle le produit en l'agitant à 120° pendant 2 heures et demie avec 10,3 g (0,342 mole) de paraformaldéhyde et 0,3 g de carbonate anhydre de sodium.

Exemple 12. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-diéthylphosphono-2-méthylpropionamide.

On ajoute goutte-à-goutte, à 42,5 g (0,5 mole) de méthacrylamide dissous dans 350 g (2,53 moles) de phosphite de diéthyle, 20 cm³ d'une solution éthanolique 2,6-molaire d'éthylate de sodium, ce qui donne lieu à une réaction exothermique vigoureuse.

On élimine ensuite par distillation le phosphite

de diéthyle non mélangé et permet au reste de se solidifier par refroidissement.

On agite ensemble à 120°, pendant 2 heures, le reste (22,3 g, 0,1 mole), 3,0 g de paraformaldéhyde et 0,1 g de carbonate anhydre de potassium. Le produit obtenu est un liquide visqueux jaune.

Exemple 13. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-[bis-(2-éthoxy-éthyl)-phosphono]-propionamide.

Avec un rendement de 198,6 g, on obtient le diphosphite de 2-éthoxy-éthyle présentant un point d'ébullition de 118-121° sous une pression de 1,4 mm, par chauffage pendant 8 heures de 180,2 g (2 moles) de 2-éthoxy-éthanol, de 138 g (une mole) de phosphite de diéthyle et de 2,5 cm³ d'une solution éthanolique concentrée d'éthylate de sodium, l'éthanol libéré étant séparé.

On ajoute ensuite goutte-à-goutte 0,8 cm³ d'une solution méthanolique 5,5-molaire de méthylate de sodium à 22,6 g (0,1 mole) de diphosphite de 2-éthoxy-éthyle et 7,1 g (0,1 mole) d'acrylamide, ce qui donne lieu à une réaction exothermique vigoureuse. Par refroidissement, le mélange se dépose sous la forme d'un solide blanc ayant un point de fusion de 41-44°.

On ajoute ensuite goutte-à-goutte, à 4,5 g d'une solution aqueuse à 36,5 % de formaldéhyde, 14,85 g du phosphonopropionamide résultant et chauffe le mélange à 50° pendant une heure, et maintient la valeur du pH à 8 par addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de sodium.

Exemple 14. — Préparation de N-méthoxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

On agite ensemble, à 120°, pendant 2 heures et demie, 418 g (2 moles) de 3-(diéthylphosphono)-propionamide préparé comme décrit dans l'exemple 1, 60 g (2 moles) de paraformaldéhyde et 2 g de carbonate anhydre de potassium.

On ajoute au produit réactionnel refroidi 500 cm³ de méthanol et ajuste le pH du mélange à 2,5-3 par addition de 5 cm³ d'une solution méthanolique d'acide chlorhydrique. On chauffe le mélange au reflux pendant une heure et demie, le refroidit, le neutralise avec du carbonate de sodium, le filtre, et élimine par distillation le méthanol en excès. Le reste est un liquide visqueux jaune clair, ayant une teneur en azote de 5,56 % (valeur théorique : 5,55).

Exemple 15. — Préparation de N,N'-bis-(hydroxyméthyl)-3-(diéthylphosphono)-méthylsuccinamide.

On ajoute goutte-à-goutte une solution méthanolique 5,5-molaire de méthylate de sodium à un mélange de 474 g (3 moles) d'itaconate de diméthyle et de 414 g (3 moles) de phosphite de diéthyle. Il s'ensuit une réaction exothermique vigoureuse. On neutralise le mélange avec de l'acide acétique glacial, le filtre et distille le filtrat. Le rendement en 3-(diéthylphosphono)-méthyl-succinate de diéthyle,

ayant un point d'ébullition de 172-176° sous une pression de 2 mm et un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4448$, est de 713,5 g soit 80 %.

Dans un mélange de 687,3 g de l'ester et de 300 cm³ de méthanol, on fait passer du gaz ammoniac pendant six heures environ, c'est-à-dire jusqu'à ce que le mélange soit saturé. On laisse le mélange reposer à la température ambiante pendant une semaine, puis le concentre. On élimine le succinamide par cristallisation dans un rendement de 402,7 g, et l'élimine par filtration. Le succinamide possède un point de fusion de 173-178°. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Trouvé : C = 39,80 %; H = 7,22 %; N = 10,42 %; P = 11,68 %.

Pour C₉H₁₉N₂O₅P : C = 40,60 %; H = 7,19 %; N = 10,52 %; P = 11,63 %.

On dissout 26,6 g du succinamide dans 100 cm³ de méthanol et ajoute 6,0 g de paraformaldéhyde et ensuite quelques gouttes d'une solution méthanolique de méthylate de sodium pour ajuster le pH du mélange à 9,0. On agite ensuite le mélange à 50° pendant 3 heures.

Exemple 16. — Préparation de N-allyloxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

On chauffe à 50°, pendant 2 heures, 71 g d'acrylamide, 33 g de paraformaldéhyde et 68 cm³ d'alcool allylique, le mélange étant maintenu à un pH de 9,0 par addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de sodium. Après avoir ajouté 250 cm³ supplémentaires d'alcool allylique et un gramme d'hydroquinone, on acidifie la solution avec une solution méthanolique d'acide chlorhydrique à un pH de 2,5 approximativement, puis chauffe à 80-90° pendant 6 heures. Après neutralisation du mélange avec du carbonate de sodium, suivie d'une filtration, on soumet le filtrat à une distillation instantanée. On obtient le N-(allyloxyméthyl)-acrylamide, avec un rendement de 80 %; il possède un point d'ébullition de 103-104° sous une pression de 0,2 mm et un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4820$.

On ajoute goutte-à-goutte, à un mélange de 14,1 g de N-(allyloxyméthyl)-acrylamide et de 138 g de phosphite de diéthyle, une solution éthanolique concentrée d'éthylate de sodium. Après cessation de la réaction exothermique, on neutralise la solution avec une solution méthanolique d'acide chlorhydrique, la filtre et élimine par distillation le phosphite de diéthyle non modifié. Le résidu (28 g) est un liquide incolore, clair dont la spectroscopie en infra-rouge montre qu'il s'agit du produit d'addition du phosphite de diéthyle et du N-(allyloxyméthyl)-acrylamide.

Exemple 17. — Polymérisation du N-hydroxyméthyl-3-(diallylphosphono)-propionamide.

On ajoute 0,3 g de persulfate d'ammonium à 16,45 g de N-hydroxyméthyl-3-(diallylphosphono)-

propionamide, et chauffe la solution à 70° sous atmosphère d'azote, pendant 4 heures. On obtient un liquide visqueux, clair.

Exemple 18. — Préparation de N-hydroxyméthyl-3-[bis-(bromotrichlorométhylpropyl)-phosphono]-propionamide.

On ajoute, au 3-(diallylphosphono)-propionamide préparé comme décrit dans l'exemple 3, 200 g de bromotrichlorométhane et 2 g de peroxyde de benzoyle. On chauffe le mélange à 65° pendant 3 heures sous atmosphère d'azote.

On élimine ensuite par distillation sous pression réduite le dioxanne et le bromotrichlorométhane qui n'a pas réagi et hydroxyméthyle le résidu à 70° pendant 2 heures dans 100 cm³ de méthanol, par réaction sur 100 cm³ d'une solution aqueuse à 36,5 % de formaldéhyde, le mélange étant maintenu à un pH de 8, approximativement, par addition de 5 cm³ d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium. Après évaporation des matières volatiles, on obtient le produit désiré sous la forme d'un résidu rouge-brun.

Exemple 19. — Préparation de N,N'-bis-(hydroxyméthyl)-2-(diéthylphosphono)-succinamide.

On prépare comme dans l'exemple 15, à partir de maléate de di-n-propyle et de phosphite de diéthyle, le 2-(diéthylphosphono)-succinate de di-n-propyle possédant un point d'ébullition de 134-136° sous une pression de 0,5 mm et un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4398$, une solution éthanolique concentrée d'éthylate desodium étant utilisée comme catalyseur.

On fait ensuite réagir l'ester sur de l'ammoniac méthanolique, comme dans l'exemple 15. Comme décrit dans l'exemple 15, on hydroxyméthyle ensuite dans du méthanol avec du paraformaldéhyde, en la présence d'une solution méthanolique de méthylate de sodium, le succinamide résultant, qui possède un point de fusion de 187-189°.

Exemple 20. — On a préparé des mélanges présentant les compositions suivantes, les nombres figurant dans le tableau ci-dessous indiquant le poids en grammes de la substance ajoutée à un litre d'eau.

(Voir tableau, page suivante)

Le produit A est une solution aqueuse à 75 % d'une méthylolmélamine éthérifiée que l'on peut se procurer dans le commerce.

Le produit B est un produit usuel de protection contre la flamme renfermant du pyrophosphate d'ammonium. Le produit C est un produit de condensation de mélamine et de formaldéhyde, soluble dans l'eau, que l'on peut se procurer dans le commerce.

Avec chacune des solutions, on a imprégné un tissu de coton blanchi, pour obtenir une augmen-

	Mélange n°					
	1	2	3	4	5	6
Solution aqueuse (83 % P/V) de N-hydroxy-méthyl-3-(diéthyl-phosphono)-propionamide	—	200	200	200	200	200
Produit A.....	—	—	—	150	—	—
Produit B.....	800	—	—	—	—	—
Produit C.....	100	—	100	—	—	—
Carbonate anhydre de sodium.....	—	—	—	—	20	—
Chlorure de magnésium hexahydrate.....	—	—	—	—	—	20

tation de poids de 80 à 85 %, puis l'a séché à 80° et durci pendant 4 minutes et demie à 155-160°.

L'échantillon provenant du bain n° 1 a été également rincé dans de l'eau douce froide.

Appréciation des échantillons

	Mélange n°					
	1	2	3	4	5	6
Aspect.....	nor +	nor +	nor +	nor +	nor +	nor +
Toucher.....	doux	doux	doux	doux	doux	doux
Indice d'inflammabilité.....	5	3	4	4	2	3
nor+ = normal.						

Les valeurs de l'indice d'inflammabilité ont été attribuées conformément à l'échelle arbitraire : 5 = non inflammable à 1 = aisément inflammable.

Exemple 21. — On a préparé des mélanges pré-

sentant les compositions suivantes, les nombres figurant dans le tableau ci-dessous indiquant à nouveau le poids en grammes de chaque matière ajoutée à un litre d'eau.

	Mélange n°					
	7	8	9	10	11	12
Solution aqueuse (83 % P/V) de N-hydroxy-méthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide	400	400	400	400	400	400
Produit A.....	—	150	—	—	—	—
Produit C.....	—	—	100	—	—	—
Produit D.....	—	—	—	100	—	100
Produit E.....	—	—	—	—	200	200
Produit F.....	—	—	5	—	—	—
Déhydrogéo orthophosphate d'ammonium...	20	20	—	—	—	—
Chlorure de magnésium hexahydrate.....	—	—	20	—	—	—
Chlorure d'ammonium.....	—	—	—	2	2	2

Le produit D est une solution aqueuse à 75 % d'une polyméthylolmélamine fortement éthérifiée.

Le produit E est une émulsion aqueuse renfermant 50 % d'un copolymère dérivant de chlorure de vinylidène et d'un acrylate d'alcoyle.

Le produit F est un agent mouillant non ionogène dérivant d'oxyde d'éthylène, que l'on peut se procurer dans le commerce.

Des échantillons d'un tissu de coton blanchi et d'un matériau blanchi à base de viscose filée pré-

sentant des échantillons de texture ont été imprégnés jusqu'à ce qu'ils subissent une augmentation de poids de 80 % (coton) ou 100 % (viscose filée), puis ils ont été séchés à 80°, durcis pendant 4 minutes et demie à 155-160° et rincés pendant 15 mi-

nutes avec de l'eau douce froide. Les échantillons ont été également soumis à trois reprises au test de lavage « C » selon la méthode d'essai « Schweizerische Normen-Vereinigung » (SNV-95821).

Appréciation des échantillons

	Mélange n°					
	7	8	9	10	11	12
Aspect :						
Avant lavage.....	nor +	nor +	nor +	nor +	nor +	nor +
Après lavage.....	"	"	"	"	"	"
Toucher :						
Avant lavage.....	doux	rude	plein	plein	plein	plein
Après lavage.....	"	"	"	"	"	"
Indice d'inflammabilité :						
Avant lavage.....	2	4-5	2	3	1	3
Après lavage.....	2	3-4	-	3	1	3

Exemple 22. — On a incorporé, sous forme d'une solution aqueuse, du N-(hydroxyméthyl)-3-diéthylphosphono)-propionamide dans des stratifiés mélamine-formaldéhyde avec papier décoratif. On a évalué les propriétés de résistance à la flamme par les méthodes dites « Surface Spread of Flame

Test » (British Standard Specification n° 476, Part 1, 1953). On a utilisé comme résine une solution aqueuse à 50 % préparée par la réaction d'une partie en poids de mélamine sur 2,45 parties en poids, sous forme d'une solution aqueuse, de formaldéhyde; on a durci à 145°.

Méthode d'imprégnation	Quantité ajoutée d'agent conférant une résistance à la flamme	Résultat
Papiers traités au préalable avec la solution, séchés, traités avec la résine et durcis.	20 %, c'est-à-dire 2,6 % P rapporté au poids du papier.	Classe 1
	38 %, c'est-à-dire 5 % P rapporté au poids de la couche de papier décoratif.	Classe 2
	38 % rapporté à la couche de papier décoratif et 53 %, c'est-à-dire 7 % P rapporté au papier de fond.	Classe 1
Ajouté à la solution de résine avant utilisation.	22 g de solution à 78 g de résine, c'est-à-dire 3 % P rapporté aux solides de la résine.	Classe 2
	Acide borique, 4 % rapporté aux solides de la résine.	Classe 2
	Acide borique, 5 % rapporté aux solides de la résine (ajusté à un pH de 7 par addition de soude caustique).	Classe 2

Si l'on prépare les deux stratifiés avec de l'acide borique, ils présentent des surfaces maigres et apparaissent comme ayant subi un durcissement préalable.

Exemple 23. — On a également évalué en tant

qu'agent conférant une résistance à la flamme un produit halogéné supposé être constitué essentiellement par du N-hydroxyméthyl-3-[bis-(bromotrichlorométhylpropyl)-phosphono]-propionamide, préparé comme décrit dans l'exemple 18. On a em-

ployé comme résine mélangée à une résine mélamine-formaldéhyde utilisée dans l'exemple 22 et on l'a durcie dans des conditions similaires.

Méthode d'imprégnation	Quantité ajoutée d'agent conférant une résistance à la flamme	Résultat
Papiers traités au préalable avec la solution aqueuse et séchés, puis traités avec la résine et durcis.	18 % dans le papier décoratif. 26 % dans le papier de fond. 14 % dans le papier décoratif. 20 % dans le papier de fond.	Classe 2 Classe 2 Classe 2
Ajouté à la solution de résine avant durcissement.	18,8 % (1,5 % P) rapporté à la résine. 37,5 % (3 % P) rapporté à la résine. 62 % (5 % P) rapporté à la résine.	Classe 1 Classe 3 Classe 2

Exemple 24. — On a imprégné du pilou avec une solution aqueuse renfermant, par litre, 300 g de N-méthoxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide, 140 g du produit D et 5 g de chlorure d'ammonium. On a séché le tissu imprégné et l'a chauffé ensuite à 150° pendant 5 minutes. Le tissu traité satisfait aux exigences de la norme anglaise de la « British Standard Specification » n° 3119 (1959).

Exemple 25. — On a imprégné du pilou avec une solution aqueuse renfermant, par litre, 300 g de N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide, 140 g du produit D, 50 g d'une émulsion de cire polyéthylène que l'on peut se procurer dans le commerce, utilisée en tant qu'agent d'assouplissement des textiles, et 5 g de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce que le poids du pilou soit augmenté de

80 %. On a séché la matière traitée à 80°, puis l'a chauffée pendant 5 minutes à 155°. On a soumis une partie de la matière au test de lavage décrit dans l'annexe A de la norme anglaise de la « British Standard Specification » n° 3121 (1959). Des tests effectués sur des échantillons lavés et non-lavés, conformément aux normes anglaises de la « British Standard Specification » n° 3119 (1959) ont montré qu'ils satisfont aux exigences de la norme anglaise de la « British Standard Specification » n° 3120 (1959).

Exemple 26. — Des mélanges présentant les compositions suivante sont été préparés, les nombres figurant dans le tableau ci-dessous représentant le poids en grammes de chaque matière ajoutée à un litre d'eau.

	Mélange n°			
	13	14	15	16
N-hydroxyméthyl-3-(diéthyl-phosphono)-propionamide	300	—	—	—
N-hydroxyméthyl-3-(diméthyl-phosphono)-propionamide	—	300	—	—
N-hydroxyméthyl-3-[bis-(2-chloréthyl)-phosphono]-propionamide	—	—	300	—
N-hydroxyméthyl-3-(1-méthyl-triméthylène-phosphono)-propionamide	—	—	—	300
Produit D	135	135	135	135
Chlorure d'ammonium	5	5	5	5

Avec chaque solution, on a imprégné des tissus de coton jusqu'à ce qu'ils subissent une augmentation de poids de 80 %, les a séchés à 80° et durcis pendant 4 minutes et demie à 160°. Une partie du tissu a été lavée cinq fois conformément au test « C » de SNV-95821. Les indices d'inflammabilité du tissu, déterminés comme indiqué dans l'exemple 20, sont les suivants :

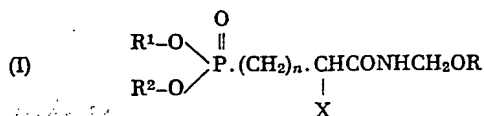
Indice d'inflammabilité	Mélange n°			
	13	14	15	16
Avant lavage	5	5	5	5
Après lavage	4-5	4-5	4	4-5

RÉSUMÉ

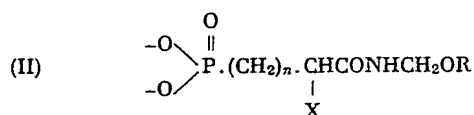
L'invention concerne :

I. A titre de produits industriels nouveaux :

1° Les composés répondant à la formule :



dans laquelle R représente de l'hydrogène, un allyle ou un groupe alcoyle renfermant jusqu'à 6 atomes de carbone, n est soit égal à un, lorsque X représente de l'hydrogène, un méthyle ou un groupe $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OR}$, soit égal à zéro, lorsque X représente un groupe $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OR}$, et R^1 et R^2 représentent chacun un reste, identique ou différent, alcoyle, alcényle, cyclo-alcoyle, cyclo-alcényle, alcoxy-alcoyle, alcoxy-alcényle, aryle, alcoxy-aryle ou alcoylène, ces restes pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes de chlore et/ou de brome, les valences terminales de tels restes alcoylènes étant liées à un groupe répondant à la formule :



dont la valence libre, si seulement l'un des symboles R^1 et R^2 représente un alcoylène, est liée à un autre reste R^1 ou R^2 monovalent, ou si R^1 et R^2 considérés ensemble représentent une chaîne polyméthylène renfermant de 2 à 6 atomes de carbone, qui peut être liée à une seconde chaîne polyméthylène renfermant 2 à 6 atomes de carbone, via un carbone spiro, lesdites chaînes polyméthylène pouvant être substituées par un ou plusieurs atomes de chlore et/ou de brome et/ou de groupes méthyle, les valences terminales de la seconde chaîne polyméthylène, si elle est présente, étant liées à un groupe répondant à la formule (II).

2° Les composés tels que ceux définis sous 1°, dans lesquels R^1 et R^2 représentent des groupes alcoyle, alcényle ou alcoylène identiques.

3° Les composés tels que ceux définis sous 2°, dans lesquels R^1 et R^2 représentent des groupes

alcoyles renfermant jusqu'à quatre atomes de carbone, ou des groupes alcényle ou alcoylène renfermant de deux à quatre atomes de carbone.

4° Les composés tels que ceux définis sous 1°, dans lesquels R^1 et R^2 représentent ensemble une chaîne polyméthylène renfermant de deux à six atomes de carbone.

5° Les composés tels que ceux définis sous 1°, dans lesquels R^1 et R^2 représentent ensemble une chaîne polyméthylène renfermant de deux à trois atomes de carbone, liée à une seconde chaîne polyméthylène analogue, via un carbone spiro.

6° Les composés tels que ceux définis sous 2° à 5°, dans lesquels chacun des symboles R^1 et R^2 représente des substances renfermant jusqu'à 4 atomes de chlore et/ou de brome.

7° Le N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

8° Le N-hydroxyméthyl-3-(diallylphosphono)-propionamide.

9° Le N-méthoxyméthyl-3-[bis-(3-dichloropropyl)phosphono]-propionamide.

10° Le N-hydroxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-2-méthylpropionamide.

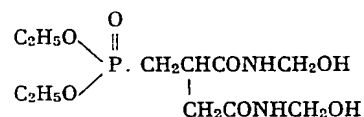
11° Le N-hydroxyméthyl-3-(2,2-diméthyltriméthylène-phosphono)propionamide.

12° Le N-hydroxyméthyl-3-(1-méthyltriméthylène-phosphono)propionamide.

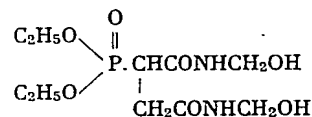
13° Le N-hydroxyméthyl-3-[bis-(bromotrichlorométhylpropyl)phosphono]propionamide.

14° Le N-allyloxyméthyl-3-(diéthylphosphono)-propionamide.

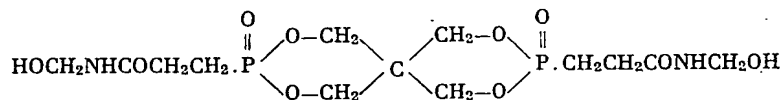
15° Le composé de formule :



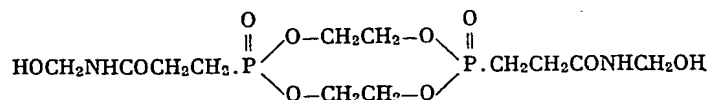
16° Le composé de formule :



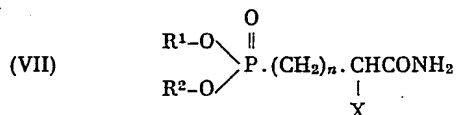
17° Le composé de formule :



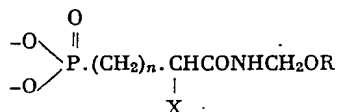
18° Le composé de formule :



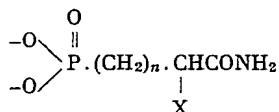
II. Un procédé pour la production d'un composé tel que défini sous 1°, dans lequel R désigne de l'hydrogène, qui consiste à faire réagir, en solution neutre ou alcaline, un composé répondant à la formule :



dans laquelle R^1 , R^2 , n et X ont la signification indiquée sous 1°, à l'exception que les références au groupe de formule :



doivent être comprises comme étant des références au groupe de formule :



sur du formaldéhyde ou sur une substance libérant du formaldéhyde dans les conditions de la réaction.

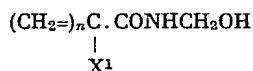
Ledit procédé peut encore être caractérisé par les points suivants :

19° On fait réagir le composé répondant à la formule (VII) sur une solution aqueuse de formaldéhyde à une température comprise entre 40 °C et 60 °C.

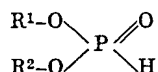
20° On chauffe le composé répondant à la formule (VII) avec du paraformaldéhyde.

21° La réaction est conduite en la présence d'un solvant additionnel.

III. Un procédé pour la production d'un composé tel que défini sous 1°, dans lequel R représente de l'hydrogène, qui consiste à faire réagir une à deux moles d'un N-hydroxyméthylamide non saturé en α , β répondant à la formule :

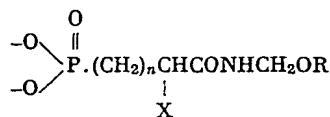


dans laquelle n est soit égal à un, lorsque X^1 représente de l'hydrogène, un méthyle ou un groupe $-CH_2CONHCH_2OH$, soit égal à zéro lorsque X^1 représente un groupe $=CHCONHCH_2OH$, sur une mole d'un phosphite ou d'un diphosphite de formule

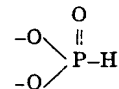


dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification indiquée

sous 1°, à l'exception que les références au groupe



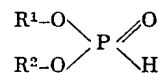
doivent être comprises comme étant des références au groupe



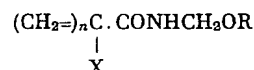
IV. Un procédé pour la production d'un composé tel que défini sous 1°, dans lequel R représente un groupe alcoyle renfermant de un à six atomes de carbone, qui consiste à faire réagir, en présence d'un acide, un composé répondant à la formule générale (I), dans laquelle R est de l'hydrogène, sur un alcool monovalent aliphatique renfermant de un à six atomes de carbone.

V. Un procédé pour la production d'un composé tel que défini sous 1°, dans lequel R représente un groupe allyle, qui consiste à faire réagir, en présence d'un acide, un composé répondant à la formule générale (I) dans laquelle R est de l'hydrogène, sur de l'alcool allylique.

VI. Un procédé pour la production d'un composé tel que défini sous 1°, dans lequel R désigne un groupe alcoyle renfermant de un à six atomes de carbone ou un groupe allyle, qui consiste à faire réagir un composé répondant à la formule



dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification indiquée sous III, sur une à deux moles d'un N-alcoyloxyméthylamide ou d'un N-allyloxyméthylamide non saturé en α , β répondant à la formule



dans laquelle R a la signification indiquée sous 1° et n est soit égal à un, lorsque X^1 représente de l'hydrogène, un méthyle ou un groupe $-CH_2CONHCH_2OR$, soit égal à zéro lorsque X^1 représente un groupe $=CHCONHCH_2OR$.

VII. A titre de produits industriels nouveaux :

22° Les compositions destinées à communiquer une résistance à la flamme aux matériaux celluloseux qui renferment au moins un composé tel que défini sous 1°, possédant un groupe $-CONHCH_2OR$, et un aminoplaste.

23° Les compositions destinées à communiquer une résistance à la flamme aux matériaux celluloseux qui renferment au moins un composé tel

que défini sous 1^o, possédant deux groupes $-\text{CONHCH}_2\text{OR}$, et, éventuellement, un aminoplaste.

24^o Les compositions conformes à celles indiquées sous 22^o, dans lesquelles on emploie un composé renfermant un halogène obtenu par réaction de 3-(diallylphosphono)propionamide sur un méthane polyhalogéné, en la présence d'un catalyseur à radical libre, la réaction étant suivie par une hydroxyméthylation.

25^o Les compositions destinées à communiquer une résistance à la flamme aux matériaux cellulotiques qui renferment des polymères produits par une catalyse à radical libre à partir d'un composé tel que défini sous 1^o, dans lequel au moins l'un des symboles R, R¹ ou R² est un groupe allyle et, éventuellement, un aminoplaste.

26^o Les compositions telles que celles définies

sous 22^o à 27^o renferment aussi un catalyseur acide latent.

27^o Les compositions telles que celles définies sous 22^o à 25^o, dans lesquelles l'aminoplaste est un produit de condensation de formaldéhyde avec de la mélamine ou un éther d'un tel produit de condensation.

VIII. Un procédé pour rendre des matériaux cellulotiques résistant à la flamme, qui consiste à traiter ceux-ci avec une composition telle que celles indiquées sous 22^o à 27^o.

IX. A titre de produits industriels nouveaux, les matériaux cellulotiques résistant à la flamme produits à l'aide du procédé indiqué sous VIII.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :

H. GOUVERNAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.